

# Атомная структура и диффузионные свойства суперанизотропных диффузионных систем

© В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, Б.В. Слободин\*, Е.Е. Солдатова\*, А.Я. Фишман\*\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\*\* Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: vykhod.@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 августа 1999 г.)

Исследована диффузия меченых атомов кислорода и выполнен диффузионно-структурный анализ кислородной подсистемы оксида  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  — безмедного предшественника висмутовых высокотемпературных сверхпроводников. Показано наличие у этого соединения суперанизотропных диффузионных свойств. В результате установлено, что суперанизотропные диффузионные свойства кислородной подсистемы оксидных систем не связаны с высокотемпературной сверхпроводимостью и наличием плоскостей  $\text{CuO}_2$ , а определяются общими особенностями их кристаллической структуры.

Работа поддержана Научным советом по ВТСП в рамках проекта № 96076 Российской научно-технической программы "Высокотемпературная сверхпроводимость" и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-03-32106).

Установлено, что кислородные подсистемы иттрий- и висмутсодержащих ВТСП-оксидов обладают необычными диффузионными свойствами. Они характеризуются рекордной, на уровне  $10^5$ – $10^6$ , анизотропией коэффициентов диффузии меченых атомов кислорода и аномально высокой подвижностью кислорода в базисных плоскостях [1–4]. В результате для описания диффузионных процессов в монокристаллах этих соединений оказывается недостаточно феноменологических уравнений Фика [5]. Эти обстоятельства послужили основанием для выделения ВТСП-оксидов в особый класс суперанизотропных диффузионных систем [5]. Представляло интерес установить, в какой мере их аномальные диффузионные характеристики связаны с квазиплоскостной структурой соединений, сверхпроводящими свойствами и наличием в их структуре плоскостей типа  $\text{CuO}_2$ . Для этого в настоящей работе проведено исследование диффузионных свойств оксида  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$ .

Выбор объекта определялся в первую очередь результатами работы [6], где было предложено рассматривать это соединение в качестве безмедного предшественника висмутсодержащих ВТСП-оксидов. Висмутит  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$  принадлежит к перовскитоподобным твердым растворам  $\text{Sr}_{3.5-y}\text{Ca}_{0.5-y}\text{Bi}_2\text{O}_7$ ,  $0 \leq y \leq 1.1$  (моноклинная структура, пр. гр.  $c2/m$  [7]). Проведенное предварительное исследование температурной зависимости магнитной проницаемости образцов показало отсутствие сверхпроводящих свойств у исследуемого соединения вплоть до температуры 4.2 К.

При традиционном подходе решение подобной задачи предполагает использование монокристаллов для изучения диффузии и проведение комплекса исследований структуры соединения с помощью рентгеновских, нейтронных, электронно-дифракционных методик, в том

числе и на монокристаллах. В данной работе использован альтернативный подход, основанный на использовании так называемого позиционно-плоскостного эффекта [8]. Эффект, обнаруженный на иттриевом ВТСП-оксиде состава 123, состоит в последовательном заполнении атомами кислорода  $^{18}\text{O}$  энергетически неэквивалентных позиций в решетке при изохронном отжиге образцов в атмосфере газообразного кислорода, обогащенного изотопом  $^{18}\text{O}$ . Исследование кинетики изотопного обмена проводится на поликристаллических образцах [5,8]. Возможность наблюдения позиционно-плоскостного эффекта непосредственно связана с аномальными диффузионными свойствами суперанизотропных диффузионных систем [5,8]. По этой причине можно рассчитывать на достаточно полное описание диффузионных свойств исследуемого объекта без прямых измерений анизотропии коэффициентов диффузии.

При исследовании позиционно-плоскостного эффекта может быть получена информация не только об энергетических состояниях атомов кислорода, но и о количестве позиций каждого сорта, т.е. данные об атомной структуре объекта. С учетом этого в работе предпринята попытка идентификации атомной структуры  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$  с помощью диффузионных измерений. Другими словами, речь идет о применении метода диффузионно-структурного анализа. Очевидно, такой подход представляет и самостоятельный методический интерес.

## 1. Образцы и методики

1.1. Образцы. Синтез висмутита  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$  (отжиг смеси исходных реактивов при  $850^\circ\text{C}$ ) проводился по методике, описанной в работе [6]. Его рентгенограмм

ма была идентична стандартной [6], что свидетельствует об однофазности образца.

Порошок запрессовывался в цилиндры диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Механическая прочность образцов достигалась их отжигом в течение нескольких часов на воздухе при 850°C с последующим быстрым охлаждением. Затем таблетки отжигали 4 часа в атмосфере химически чистого кислорода при температуре 700°C и давлении 0.21 Атм и быстро охлаждали. Полученные образцы были пористыми. Кинетика изотопного обмена на таких объектах оказалась одинаковой для кристаллитов, находящихся на внешней поверхности образцов и расположенных на глубине в десятки микрон, т.е. газообразный кислород при отжиге свободно проникал в межзеренное пространство.

Концентрации металлических компонент в образцах специально не контролировались и были определены расчетным путем из данных по взвешиванию исходных порошков. В соответствии с рекомендациями работы [6] было уточнено содержание кислорода в образцах  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$ . Оно составило значение  $x = 8.8$ . Измерения были выполнены с помощью методики ядерного микроанализа (см. раздел 1.3).

1.2. Изохронные и изотермические отжиги. Диффузионные отжиги проводили в кварцевой трубе в атмосфере кислорода, обогащенного на 80% изотопом  $^{18}\text{O}$ , при давлении 0.21 Атм. Изотопный состав газовой фазы поддерживался неизменным в течение всего времени отжига.

Изохронные отжиги проводились по следующей схеме: длительность изотермических выдержек составляла 2 h, а температура каждого последующего отжига на 20°C превышала предыдущую. Всего проведено 28 изотермических отжигов в диапазоне температур 400–940°C. После каждого отжига образец охлаждался до комнатной температуры и измерялись концентрационные профили изотопов кислорода. Время выхода на постоянную температуру не превышало 10 min, а время охлаждения — приблизительно 1 min.

Изотермические отжиги в интервале температур от 340 до 450°C, проведенные с целью определения коэффициентов диффузии, составляли отдельную серию. Времена этих отжигов были от 20 min до 5 h, остальные условия были теми же, что и в экспериментах по исследованию кинетики изотопного обмена.

Температура с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  измерялась хромель-алюмелевой термопарой. Кварцевая труба при отжиге была размещена внутри массивного металлического цилиндра. Благодаря этому градиент температур в зоне расположения образцов в пределах указанной точности отсутствовал.

1.3. Измерения концентрационных профилей. Концентрационные профили изотопов  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  без разрушения образцов до глубины 1  $\mu\text{m}$  измерялись с помощью методики ядерного микроанализа. При этом были использованы реакции  $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$  и  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  при энергиях частиц первичных пучков 900 и 762 keV

соответственно. Диаметр первичных пучков протонов и дейтронов составлял 1 мм, т.е. при измерениях концентраций имело место усреднение по большому числу кристаллитов. Плоская поверхность образцов устанавливалась перпендикулярно оси первичного пучка, угол регистрации продуктов ядерной реакции составлял 160°. Энергетические спектры протонов и  $\alpha$ -частиц измерялись с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора, имеющего диаметр около 10 мм и энергетическое разрешение 20 keV. Перед детектором устанавливали поглотители обратнорассеянных дейтронов или протонов — лавсановую пленку толщиной 16 и 10  $\mu\text{m}$  соответственно. Ток пучка дейтронов и протонов во время наборов спектров измеряли с точностью 0.6% вторичным монитором. Среднеквадратичные ошибки при измерении наиболее низких концентраций изотопа составляли менее 10%, а высоких — 1%. Концентрационные профили изотопов кислорода были определены из спектров продуктов ядерных реакций с использованием данных по тормозным способностям исследуемой системы. Последние вычислялись с помощью табличных данных для чистых компонент и аддитивного правила Брэгга [9]. Более подробно методика вычисления концентрационных профилей описана в работах [10,11].

После отжигов образцов систематически снимались спектры резерфордского обратного рассеяния дейтронов при энергии частиц первичного пучка 900 keV. Качество этих измерений было недостаточным, чтобы с приемлемой точностью определить содержание всех металлических компонент. Однако эти измерения показали, что средние концентрации висмута и стронция в поверхностных слоях кристаллитов (до глубины  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) достоверно не изменялись в пределах 1% точности.

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Кинетика изотопного обмена при изохронных отжиге. На рис. 1 представлены результаты измерений концентраций изотопов кислорода в образце  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  после изохронных отжигов. Относительная концентрация  $^{18}\text{O}$  в кислородной подсистеме  $A$  (at%) пересчитана на степень обогащения газовой фазы изотопом  $^{18}\text{O}$ , равную 100%,

$$A = (100/\alpha)c_{18}/(c_{16} + c_{18}), \quad (1)$$

где  $c_{16}$  и  $c_{18}$  — атомные концентрации изотопов  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  в образце,  $\alpha = 0.8$  — степень обогащения газовой фазы изотопом  $^{18}\text{O}$  при проведении экспериментов. Представленные данные относятся к поверхности образца. При этом для температур выше 550°C зависимость концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  от глубины практически отсутствовала. Таким образом, указанные результаты (рис. 1) характеризуют весь исследованный диапазон глубин в образце при  $T > 500^\circ\text{C}$ .

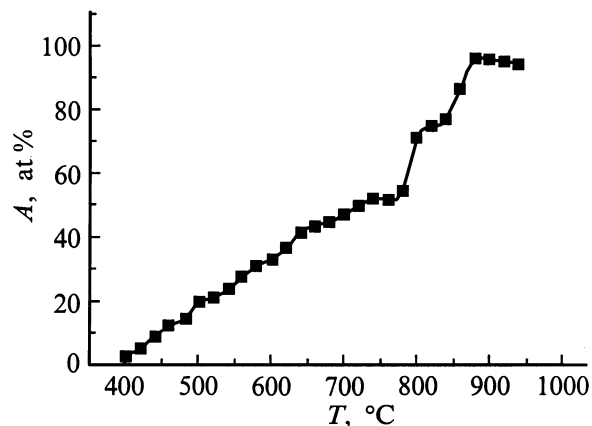


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  в  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  от температуры изохронного отжига.

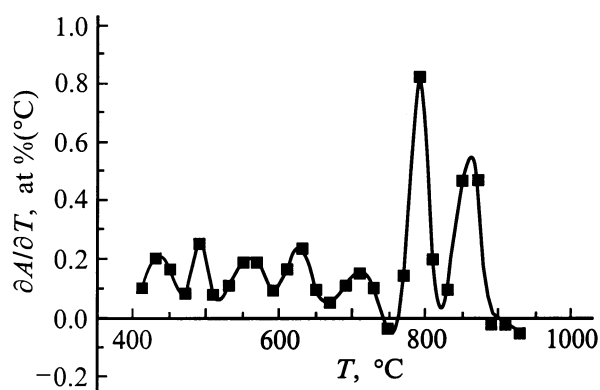


Рис. 2. Пики изохронных отжигов.

Суммарная концентрация кислорода ( $c_{16} + c_{18}$ ) во всех опытах не зависела от глубины. Однако кислородный индекс оксида  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$  изменялся с ростом температуры:  $x = 8.8$  до  $740^\circ\text{C}$ ,  $x = 8.0$  для диапазона  $760\text{--}880^\circ\text{C}$ . При дальнейшем повышении температуры значение  $x$  непрерывно уменьшалось. Рентгеновские измерения зафиксировали перестройку кристаллической структуры после  $880^\circ\text{C}$ , она сопровождалась изменением цвета образца. Поэтому в дальнейшем основное внимание уделялось результатам, полученным при отжигах ниже  $880^\circ\text{C}$ .

Зависимость функции  $\partial A/\partial T$  от температуры приведена на рис. 2. Видно, что в эксперименте четко проявились семь пиков изохронного отжига. Таким образом, установлен дискретный характер энергетического спектра как для равновесных состояний атомов кислорода, так и для высот барьеров, разделяющих равновесные позиции различного типа. Основные характеристики спектра на рис. 2 (высоты и ширины пиков, расстояния между пиками) близки к полученным ранее для иттриевого ВТСП-оксида состава 123. Указанный результат может свидетельствовать о том, что кислородная подрешетка исследуемого соединения содержит несколько типов геометрически и энергетически неэквивалентных позиций, как это имеет место, например, в ВТСП-оксидах. Другой причиной наблюдаемого эффекта в твердом растворе могут стать различия в окружении атомами металла геометрически эквивалентных позиций, занимаемых атомами кислорода. В первом варианте плотность распределения атомов кислорода по позициям определяется только строением кристаллической решетки соединения, а во втором — концентрациями атомов металла и степенью дальнего или ближнего порядка в металлической подсистеме. Можно ожидать существенного отличия этих распределений. Поэтому далее анализируются значения концентраций  $A_i$  атомов  $^{18}\text{O}$ , достигнутых к моменту завершения каждого пика  $i$ , эти данные приведены в таблице. Для сравнения там же даны схема замещения атомов  $^{16}\text{O}$  атомами  $^{18}\text{O}$  в висмутовом ВТСП-оксиде состава  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  и рассчитанные для него по этой схеме значения концентраций  $A_i^{\text{cal}}$ . Кроме того, в таблице приведены температуры  $T_m^{(i)}$ , соответствующие максимумам значений функции  $\partial A/\partial T$  для пика с номером  $i$ , и значения энергий активаций  $E_i$  для соответствующих стадий изотопного обмена.

Из таблицы видно практически полное согласие экспериментальных и расчетных значений  $A_i$  и  $A_i^{\text{cal}}$ . Некоторые различия данных для первого и седьмого пиков представляются непринципиальными. Как уже отмечалось, на последнем пике происходит разрушение кристаллической решетки соединения. Кроме того, нельзя исключить присутствие в образцах примесных фаз в количестве нескольких процентов. Что касается первого пика, то кинетика его формирования имеет достаточно сложный характер из-за влияния поверх-

Характеристики пиков изохронного отжига

№ пика, $i$	$A_i$ , at%	$A_i^{\text{cal}}$ , at%	Плоскости и позиции в решетке $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , замещаемые атомами $^{18}\text{O}$ на пике $i$	$T_m^{(i)}$ , К	$E_i$ , eV
1	$13.3 \pm 0.5$	15.90	Плоскость $\text{Bi-O}+\delta/2$	708	—
2	$20.9 \pm 0.6$	20.45	$\delta/2$	763	2.3
3	$31.7 \pm 0.6$	31.81	Плотность $\text{Bi-O}$	833	2.5
4	$43.3 \pm 0.8$	43.17	Плоскость $\text{SrO}$	903	2.7
5	$50.8 \pm 1.0$	50.00	То же	988	3.0
6	$75.0 \pm 1.5$	75.00	Две плоскости $\text{CuO}_2$ , половина позиций	1063	3.2
7	$94.6 \pm 2.0$	100.00	То же	1133	3.4

ностного энергетического барьера (подробнее об этом в разделе 2.2) и концентрация  $A_1$  могла оказаться заниженной в силу кинетических причин.

Проанализируем связь постулированной в таблице схемы замещения в  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  с кинетикой изотопного обмена в исследуемом объекте. В висмутовых ВТСП-оксидах быструю диффузию атомов кислорода обычно связывают с модуляцией структуры в двойных висмутовых слоях  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  [12]. Учитывая отсутствие в исследуемом соединении плоскостей  $\text{CuO}_2$  и наличие в нем висмута в том же соотношении плоскостей  $\text{CuO}_2$  и наличие в нем висмута в том же соотношении с другими металлическими компонентами, что и в решетках ВТСП, естественно предположить, что и в случае соединения  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  атомы кислорода имеют наибольшую подвижность в плоскостях  $\text{Bi}-\text{O}$ . Такому мобильному кислороду должен соответствовать в силу расположения по температурной шкале пик № 1. Тогда из рис. 2 и таблицы (пики № 1 и 3) следует, что в исследуемом соединении для атомов кислорода имеется два типа энергетически неэквивалентных позиций в плоскостях  $\text{Bi}-\text{O}$ . Этот результат коррелирует с данными работ [13,14], где показано, что атомы висмута и кислорода в слоях  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ВТСП-оксидов статистически распределены между двумя близкими позициями. Не исключено также, что различие величин  $A_1$  и  $A_1^{\text{cal}}$  в таблице обусловлено не кинетическими причинами, а соответствующим статистическим распределением атомов кислорода между двумя близкими позициями.

Анализ результатов по изотопному обмену для избыточного кислорода  $\delta$  также свидетельствует об однотипных закономерностях для висмутовых ВТСП-оксидов и исследуемой системы. Из полученных данных видно, что позиции, занятые избыточным кислородом (пики № 1 и 2), замещаются при изохронных отжигах в том же диапазоне температур, что и в слое  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  (пики № 1 и 3). Такие результаты, очевидно, свидетельствуют о геометрической близости тех и других позиций в кислородной подрешетке.

В связи с этим отметим, что и для висмутосодержащих купратов ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{SrCa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  и некоторых других [15]) с помощью нейтронографических исследований было установлено размещение избыточного кислорода в слоях  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Как уже отмечалось, при  $760^\circ\text{C}$  в  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_x$  происходит скачкообразное уменьшение концентрации кислорода в образце до  $x = 8$ . Два обстоятельства указывают на то, что при этой температуре образец теряет избыточный кислород. Во-первых, начиная с  $760^\circ$ , химический состав твердого раствора описывается формулой  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_8$ . Во-вторых, измерения показали, что при  $760^\circ\text{C}$  уменьшилась концентрация изотопа  $^{18}\text{O}$ , а не  $^{16}\text{O}$ . Это нашло отражение в отрицательном значении производной  $\partial A/\partial T$  при завершении пика № 5 (рис. 2).

Трактовка пиков изохронных отжигов № 4–7 каких-либо затруднений не вызывает. Пики № 4 и 5 соответствуют замещению атомами  $^{18}\text{O}$  позиций в плоскостях типа  $\text{SrO}$ . Наличие двух пиков (а не одного) связано, скорее всего, с энергетической неэквивалентностью стартовых позиций при прыжках атомов кислорода и эквивалентностью финишных, т.е. в одинаковые фрагменты структуры (плоскости типа  $\text{SrO}$ ) атомы кислорода поступают из слоев  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , характеризующихся двумя различающимися состояниями атомов кислорода. Замещение двух плоскостей типа  $\text{CuO}_2$  в два этапа (пики № 6 и 7) связано с наличием двух видов позиций для атомов кислорода в соответствующей плоскости. При исследовании позиционно-плоскостного эффекта в иттриевых ВТСП-оксидах наблюдалась соответствующая особенность плоскостей  $\text{CuO}_2$  [8]. Вероятно, она связана с неравенством параметров решетки  $a$  и  $b$  в базисной плоскости оксида.

Проведенный анализ позволяет сделать заключение о том, что плотность распределения атомов кислорода по позициям в исследуемом соединении определяется строением его кристаллической решетки, а не различием в окружении геометрически эквивалентных позиций атомов кислорода в неупорядоченной системе. Установленное распределение потенциальных барьеров не укладывается в традиционные представления об их форме в системах с композиционным беспорядком. Для таких распределений при заданном составе характерны наличие максимума и существенное спадание на краях (см., например, [16]). На этом основании наблюдаемая кинетика изотопного обмена может трактоваться как позиционно-плоскостной эффект, при котором каждый пик изохронного отжига соответствует замещению атомами  $^{18}\text{O}$  определенных плоскостей или позиций в кислородной подрешетке.

Полученные результаты даже в деталях не противоречат предположению, что кристаллическая структура кислородной подрешетки исследуемого соединения однотипна с решеткой висмутосодержащего ВТСП-оксида состава 2212. Обе подрешетки представляют собой совокупность четырех структурных образований, содержащих по одному атому кислорода на атом металла и двух образований с двумя атомами кислорода на атом металла, чередующихся однотипным способом. В ВТСП-оксиде — это двойные висмутовые слои  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  с двумя типами позиций для атомов кислорода, плоскости  $\text{SrO}$  с одним типом позиций и плоскости  $\text{CuO}_2$  с двумя типами неэквивалентных позиций. В обеих подрешетках имеется по одному структурному образованию, которое обеспечивает реализацию быстрой плоскостной диффузии атомов кислорода. В указанном образовании или вблизи него имеются позиции для избыточного кислорода (в висмутовых ВТСП-оксидах — это слой  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ). Тем не менее приведенные основания нельзя считать достаточными для вывода об эквивалентности указанных подрешеток, так как не

существует однозначного соответствия между кинетикой изотопного обмена и строением кристаллической решетки.

Из рис. 2 видно, что максимальная скорость процесса изотопного обмена на каждой стадии отжига имеет место при отсутствии заметных изменений в заполнении атомами  $^{18}\text{O}$  остальных слоев, где изотопный обмен практически завершён либо ещё не начался. При этом отсутствие в образце градиента концентраций изотопов кислорода  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}$  при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  свидетельствует о том, что формирование пиков с № 2 по 7 не связано с обычной диффузией. Скорее всего, можно говорить о прыжках атомов на одно межатомное расстояние. С учетом этого можно провести определение энергий активации  $E_i$  отдельных стадий отжига, ориентируясь только на значения температур  $T_m^{(i)}$  (см. таблицу), при которых наблюдаются максимумы на кривой  $\partial A/\partial T$ . Для оценок использовано уравнение кинетики твердофазных реакций первого порядка, связывающее величины  $E_i$  и  $T_m^{(i)}$  в случае нагрева образца с постоянной скоростью [17]

$$E_i = k_B (T_m^{(i)})^2 \nu_i \exp\{-E_i / (k_B T_m^{(i)})\}, \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\nu_i$  — предэкспоненциальный фактор для частоты перескока атомов кислорода при формировании пика  $i$ . Представленные в таблице значения  $E_i$  получены при  $\nu_i = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Это значение по порядку величины отвечает характерным частотам колебаний атомов кислорода в оксидах. Существенное отличие  $\nu_i$  (на несколько порядков) от постулированного значения может возникнуть, если перескоки атомов кислорода осуществляются с участием структурных вакансий. Согласно выражению (2), изменение  $\nu_i$  на порядок вызывает в рассматриваемой области температур изменение  $E_i$  на  $0.15\text{--}0.2 \text{ eV}$ . Таким образом, можно утверждать, что энергии активации для некоторых частот перескоков атомов кислорода в исследуемом соединении заметно превышают значение  $1 \text{ eV}$  даже при наличии структурных вакансий.

2.2. Диффузия меченых атомов кислорода. Характерной особенностью суперанизотропных ВТСП-оксидов является наличие аномально быстрой диффузии меченых атомов кислорода в базисных плоскостях ( $\text{CuO}_{1-\delta}$  в иттриевом ВТСП-оксиде 123 и двойные висмутовые слои  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  в оксидах 2212 и 2201). Определенное представление о диффузионных параметрах в базисной плоскости дают исследования диффузии в поликристаллах. Если выполняется следующее условие для компонент тензора коэффициентов диффузии:

$$D_{xx} = D_{yy} \gg D_{zz}, \quad (3)$$

то при отсутствии текстуры в распределении кристаллитов коэффициент диффузии в поликристалле  $D_{\text{poly}}$  связан с величинами  $D_{ij}$  соотношением:  $D_{\text{poly}} = (2/3)D_{xx}$  [3].

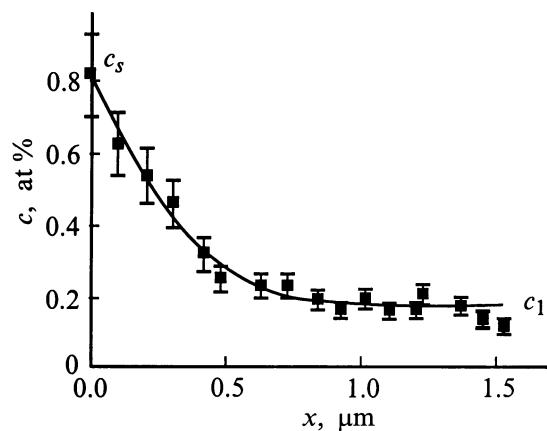


Рис. 3. Концентрационный профиль изотопа  $^{18}\text{O}$  после отжига поликристалла  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  при  $430^\circ\text{C}$  в течение  $0.5 \text{ h}$ .

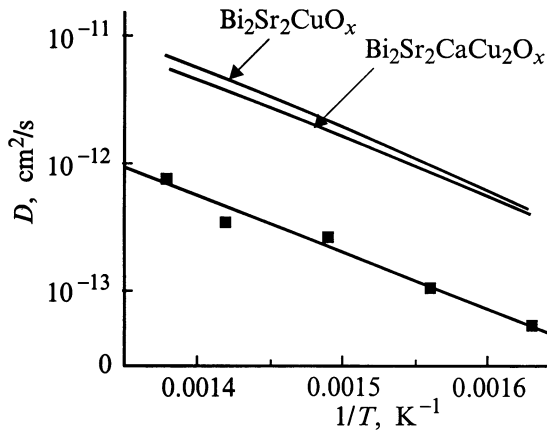
Сам по себе факт наблюдения позиционно-плоскостного эффекта свидетельствует о сильной анизотропии коэффициентов диффузии. В этом смысле результаты, полученные в разделе 2.1, согласуются с выражением (3). В то же время какими-либо сведениями о соотношении коэффициентов  $D_{xx}$  и  $D_{yy}$  для исследуемого соединения мы не располагаем.<sup>1</sup> Однако и при такой неопределенности имеет место неравенство  $D_{\text{poly}} < D_{xx}$ . В результате посредством измерений коэффициента диффузии в поликристаллах можно найти нижнюю границу значений  $D_{xx}$  в оксиде  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$ .

Соответствующие значения  $D_{\text{poly}}$  были получены из анализа концентрационных профилей  $c(x, t)$  кислорода  $^{18}\text{O}$  в образцах, прошедших диффузионный отжиг в атмосфере кислорода, обогащенного изотопом  $^{18}\text{O}$ . Выбранные условия диффузионных отжигов обеспечивали протекание только тех процессов, которые определяют формирование первого (диффузионного) пика изохронных отжигов. В результате измерения  $D_{\text{poly}}$  удалось провести только в узком температурном интервале от  $340$  до  $450^\circ\text{C}$ .

Типичный концентрационный профиль представлен на рис. 3. Видно, что на больших глубинах  $x$  имеет место приблизительно постоянная концентрация  $c_1$ . При этом ее значения в несколько раз превышают исходную концентрацию изотопа  $^{18}\text{O}$  в исследованных образцах, определяемую природной распространенностью изотопов кислорода. Концентрации  $^{18}\text{O}$  на поверхности  $c_s$  оказались ниже значения, соответствующего заполнению атомами  $^{18}\text{O}$  первого типа позиций в плоскостях  $\text{Bi-O}$ . При увеличении времени отжига  $t$  величины  $c_s$  и  $c_1$  возрастали.

Отмеченные особенности концентрационных профилей наблюдались нами и ранее при исследовании диффузии кислорода в поликристаллах иттриевых и висмутовых ВТСП-оксидов. Проведенный анализ показал,

<sup>1</sup> Заметим, что и для ВТСП-оксидов, по нашим сведениям, они отсутствуют.



**Рис. 4.** Температурная зависимость коэффициентов диффузии меченых атомов кислорода в поликристалле  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$ . Для  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{CuO}_x$  [2] и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  [3] приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии в базисной плоскости монокристаллов.

что временная зависимость  $c_s$  в основном обусловлена наличием поверхностного энергетического барьера для атомов кислорода. Характер поведения  $c_1$  объясняется, скорее всего, свободным проникновением кислорода между кристаллитами и последующей диффузией атомов  $^{18}\text{O}$  в направлениях, характеризующихся ускоренной диффузией. Концентрационные профили с учетом этих соображений обрабатывались с помощью следующего асимптотического выражения для полубесконечного образца [5]:

$$\begin{aligned}
 [c(x, t) - c_1]/c_0 &= \operatorname{erfc}(Z) + \sum_{i=1}^2 \eta_i (\eta_i - 2\eta)^{-1} \\
 &\times \exp\{\eta_i [x/a + \eta_i t/\tau]\} \operatorname{erfc}\{Z + \eta_i (t/\tau)^{1/2}\}, \\
 Z &= x/(4D_{\text{poly}} t)^{1/2}, \quad \eta = \tau/\tau_b \ll 1, \\
 \eta_{1,2} &= [1 \pm (1 - 4\eta)^{1/2}]/2, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где  $c_0$  — равновесное значение концентрации атомов  $^{18}\text{O}$  на границе кристалла с газовой фазой;  $a$  — характерная длина перескока в направлении оси диффузии;  $\tau$  — время между элементарными актами миграции атомов кислорода в направлении оси быстрой диффузии;  $\tau_b$  — временной параметр, характеризующий потенциальный барьер для кислорода на границе кристалла с газовой фазой.

Из рис. 3 видно, что экспериментальные точки и рассчитанная в соответствии с выражением (4) кривая  $c(x, t)$  находятся в удовлетворительном соответствии. Статистическая ошибка в измерении коэффициента диффузии составила 10%.

Результаты исследования температурной зависимости  $D_{\text{poly}}$  приведены на рис. 4, здесь же для сравнения представлены экспериментальные данные по  $D_{xx}$  для висмутовых ВТСП-оксидов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  [2,3].

Уровень значений  $D_{\text{poly}}$  оказался весьма высоким, что дает основания говорить о наличии быстрой диффузии меченых атомов кислорода в  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$ . По диффузионным масштабам отличия данных для ВТСП-оксидов и безмедного оксида  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  невелики. Соответствующие энергии активации диффузии для указанных оксидов составляют: 0.9 eV для  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$ , 1.01 и 0.93 eV для ВТСП-оксидов. Найденная величина энергии активации диффузии и полученные ранее результаты для изотопного обмена (см. таблицу) показывают, что имеет место общность диффузионных свойств исследуемого соединения и ВТСП-оксидов. Для них энергия активации диффузии меченых атомов кислорода в базисных плоскостях близка к 1 eV, а в перпендикулярном к ним направлении превышает 2 eV [2,3].

Таким образом, показано, что кислородная подсистема оксида  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$  является диффузионным аналогом соответствующих подсистем иттриевых и висмутовых ВТСП-оксидов. Это выражение в наличии у всех этих соединений быстрой диффузии и существовании позиционно-плоскостного эффекта при изохронном отжиге образцов, что адекватно проявлению сильной анизотропии диффузионных свойств. При этом диффузионные характеристики иттриевых и висмутовых ВТСП-оксидов и соединения  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$ , т.е. всех известных на настоящее время суперанизотропных диффузионных объектов, близки между собой. Суперанизотропные диффузионные свойства этих систем не связаны с высокотемпературной сверхпроводимостью и наличием в оксидах слоев  $\text{CuO}_2$ . Необходимым условием их существования является квазиплоскостной характер структуры, включающей в себя плоскости с сильно различающимися концентрациями структурных "дефектов", ответственных за диффузионные свойства. Роль плоскостей с высокими концентрациями таких "дефектов" играют плоскости  $\text{CuO}_{1-\delta}$  со структурными вакансиями (например, в иттриевом ВТСП-оксиде) и двойные висмутовые слои в модулированных структурах висмутовых ВТСП-оксидов, а также, вероятно, в безмедной системе  $\text{Sr}_{2.4}\text{Ca}_{1.6}\text{Bi}_2\text{O}_{8.8}$ .

Авторы благодарны Р.Г. Захарову за интерес к работе и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] S.J. Rothman, J.L. Routbort, J.-Z. Liu, J.W. Downey, L.J. Thompson, Y. Fang, D. Shi, J.E. Baker, J.P. Rice, D.M. Ginsberg, P.D. Han, D.A. Payne. Defect and Diffusion Forum **75**, 57 (1991).
- [2] M. Runde, J.L. Routbort, J.N. Mundy, S.J. Rothman, C.L. Wiley, X. Xu. Phys. Rev. **B46**, 5, 3142 (1992).
- [3] M. Runde, J.L. Routbort, S.J. Rothman, K.C. Goretta, J.N. Mundy, X. Xu, J.E. Baker. Phys. Rev. **B45**, 13, 7375 (1992).
- [4] S. Tsukui, T. Yamamoto, M. Adachi, Y. Shono, K. Kawabata, N. Fukuoka, A. Yanase, Y. Yoshioka. Physica **C185-189**, 929 (1991).

- [5] В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, К.В. Трифионов, А.Я. Фишман, А.А. Фотиев. *ЖЭТФ* **106**, 2(8), 648 (1994).
- [6] Б.В. Слободин, В.Г. Васильев, Е.Е. Солдатова. *ЖНХ* **42**, 1740 (1997).
- [7] R.S. Roth, В.Р. Burton, С.Ј. Rawn. *Ceram. Trans.* **13**, 23 (1990).
- [8] В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, А.А. Фотиев, В.А. Павлов. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 6, 421 (1993).
- [9] *The Stopping and Ranges of Ions in Matter* / Ed. By J.F. Ziegler. Pergamon Press. N.Y. (1972).
- [10] В.Б. Выходец, С.М. Клоцман, Т.Е. Куренных, Л.Д. Курмаева, А.Д. Левин, В.А. Павлов, М.А. Плеханов, Л.В. Смирнов. *ФММ* **63**, 5, 974 (1987).
- [11] В.Б. Выходец, С.М. Клоцман, А.Д. Левин. *ФММ* **64**, 5, 920 (1987).
- [12] С.Ј. Zhou, X.M. Xie, T.G. Chen. *Physica* **C191**, 185 (1992).
- [13] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, J. Gopalakrishnan, J.C. Calabrese, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry, A.W. Sleight. *Physica* **C153–155**, 608 (1988).
- [14] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry, A.W. Sleight. *Science* **239**, 1015 (1988).
- [15] C.N. Rao. *Defect and Diffusion Forum* **75**, 1 (1991).
- [16] И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пустур. *Введение в теорию неупорядоченных систем*. Наука, М. (1982). 360 с.
- [17] М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. *Реакции твердых тел*. Мир, М. (1963). 360 с.